

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

REC'D **0 2 SEP 2004**WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年 6月26日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-181987

[ST. 10/C]:

[JP2003-181987]

出 願 人
Applicant(s):

日本ゼオン株式会社

特許

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月19日

i) (")





【書類名】

特許願

【整理番号】

2003-030

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

G02B 1/11

【発明者】

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株

式会社内

【氏名】

曽根 篤

【発明者】

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株

式会社内

【氏名】

農嶋 哲也

【発明者】

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株

式会社内

【氏名】

荒川 公平

【特許出願人】

【識別番号】 000229117

【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

【代表者】

中野 克彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033684

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】 要



【書類名】

明細書

【発明の名称】 光学積層フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明樹脂からなる基材フィルムの表面に、少なくともハード コート層及び低屈折率層を、この順に積層してなる光学積層フィルムであって、 低屈折率層の屈折率が1.35以下であり、波長550nmにおける反射率が0 . 7%以下で、かつ波長430~700nmにおける反射率が1. 2%以下であ る光学積層フィルム。

【請求項2】 前記透明樹脂からなる基材フィルムのダイラインの深さ又は 高さが 0.1 μ m以下である請求項 1 記載の光学積層フィルム。

【請求項3】 前記低屈折率層がエアロゲルからなる層である請求項1又は 2記載の光学積層フィルム。

【請求項4】 前記透明樹脂からなる基材フィルムが、脂環式構造を有する 重合体樹脂からなるものである請求項1~3のいずれか1項に記載の光学積層フ ィルム。

【請求項5】 光学部材の反射防止性保護フィルムである請求項1~4のい ずれか1項に記載の光学積層フィルム。

【請求項6】 偏光板保護フィルムである請求項5に記載の光学積層フィル ム。

請求項6に記載の偏光板保護フィルムの基材フィルムの低屈 【請求項7】 折率層が設けられていない側の一面に、偏光膜が積層されてなることを特徴とす る反射防止機能付偏光板。

請求項7に記載の反射防止機能付偏光板を備えることを特徴 【請求項8】 とする光学製品。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、光学積層フィルムに関し、さらに詳しくは効率よく低反射率を実現 できる単層膜を積層した光学積層フィルムに関する。さらには、この光学積層フ



ィルムを用いた光学部材の反射防止保護用フィルム、及びこれらを用いた光学製品に関する。

[0002]

【従来の技術】

液晶表示装置(以下、「LCD」と記す)用の偏光フィルムには、映り込み防止のために、反射防止層を設ける加工処理が施されることがある。特に、野外などに用いられるLCDにおける偏光フィルムでは、高性能の反射防止機能の付与が求められている。そこで、基材フィルムの表面に反射防止膜を多層膜として、又は単層膜として形成することが行われている。

多層膜の反射防止膜を基材フィルム表面に被覆する方法としては、透明基材フィルム上に相対的に高屈折率を有する膜と相対的に低屈折率を有する膜とをこの順に積層する方法や、前記積層方法で相対的に高屈折率と低屈折率を有する膜を 多数積層して多層膜を得る方法(例えば、特許文献1を参照)がある。

基材フィルム表面に膜を被覆する方法としては、ゾルゲル法、真空蒸着法、スパッタリング法、化学気相析出(CVD)法などが広く用いられている。

また、単層の反射防止膜を基材フィルム表面に被覆して基材フィルム表面の反射率を低減する方法としては、基材フィルム表面に、該基材の屈折率よりも屈折率の低い膜を作成する方法が知られている。

その中には、ガラス上にゾルゲル法で多成分の金属酸化物膜を形成し、次いで 多成分の金属酸化物膜を加熱処理により分相させ、その後、分相した金属酸化物 膜を弗化水素酸でエッチングして各相のエッチング速度の差を利用して多孔質化 する方法が提案されている(例えば、非特許文献1を参照)。

[0003]

さらに別の方法として、ガラス上にゾルゲル法により酸化マグネシウムと二酸 化炭素との複合膜を形成させた後、高温でフッ素を含有するガス中にさらして酸 素をフッ素と置換することにより複合膜の屈折率を小さくする方法が提案されて いる(例えば、非特許文献 2 を参照)。

[0004]

膜を形成する方法について、ゾルゲル法、真空蒸着法、スパッタリング法、化

学気相析出法などが挙げられるが、いずれも高温や真空を伴う工程が含まれ、とりわけ基材を高温にする工程がある場合には、樹脂基材では高温プロセスにおいて変形・変質が生じるおそれがあり、また膜の光学特性を変化させ、所望の反射防止膜を形成することが困難であった。また、真空成膜プロセスでは真空装置内で樹脂からガスが放出されるために膜の形成に必要な高真空が得られなくなって、所望の特性の反射防止膜を形成することが困難であった。

さらに、反射防止膜を2層以上の多層膜から構成する場合には、膜のコーティング回数が2回以上必要となるために製造コストを下げることが難しく、また多層膜の膜厚の制御において問題があった。

[0005]

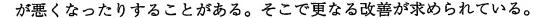
一方、反射防止膜を単層で構成する場合には、多層膜に比べて反射率の入射角 依存性が小さく、また波長依存性が小さいために低反射の波長帯域が広いという 利点を有する。そして、製造の低コスト化を促進することが容易であるという利 点を有する。

しかしながら、上記の従来技術は、その製造工程の中に高温プロセスを含むため、樹脂基材に反射防止膜を形成する方法として適当でない。さらに、これらの方法では、一旦金属酸化膜を形成した後、加熱処理とエッチング処理を施したり、一旦金属酸化物膜を形成した後、ガスとの化学反応処理を施したりする必要があり、製造コストを下げることが難しい。

[0006]

そこで、特許文献2には、アミノ基を有する有機珪素化合物を少なくとも含む 1種以上の有機珪素化合物もしくはその加水分解物を含有する塗布液を樹脂基材 の表面に塗布し、前記塗布液を乾燥することにより樹脂基材の表面に第一次被膜を形成し、前記第一次被膜の上に屈折率が1.40以下であり、表面が凹凸形状である二酸化珪素膜を形成させたことを特徴とする低反射樹脂基材の製造方法が記載されている。該公報によれば、低温プロセスで、密着性良く樹脂基材の全面 に同時に形成することができると記載されている。

しかしながら、該公報に記載されている低反射樹脂基材を特に液晶表示装置に 使用すると、視認性(例えば、輝度)が悪くなったり、明暗表示のコントラスト



[0007]

【特許文献1】

特開平4-357134号公報

【特許文献2】

特開2002-328202号公報

【非特許文献1】

S. P. Mukherjee 5, J. Non-Cryst. Solids, V ol. 48, p177 (1982)

【非特許文献2】

J. H. Simmonsb, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 178, p166 (1994)

[0008]

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、従来のものよりも、反射率が低く、グレアや映り込みが少なく、視認性に優れ、さらに液晶表示装置に用いたとき、明暗表示でのコントラストに優れる光学積層フィルムを提供することにある。

[0009]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、従来よりも低屈折率を有する層を1層のみ、ハードコート層を積層した基材フィルムに積層することにより、上記目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいてさらに研究を進め、本発明を完成するに至った。

[0010]

かくして本発明によれば、

(1)透明樹脂からなる基材フィルムの表面に、少なくともハードコート層及び低屈折率層を、この順に積層してなる光学積層フィルムであって、低屈折率層の屈折率が 1.35以下であり、波長 550 n mにおける反射率が 0.7%以下で、かつ波長 430 ~ 700 n mにおける反射率が 1.2%以下である光学積層フ



イルム、

- (2) 前記透明樹脂からなる基材フィルムのダイラインの深さ又は高さが 0.1 μ m以下である前記 (1) 記載の光学積層フィルム、
- (3) 前記低屈折率層がエアロゲルからなる層である前記(1) 又は(2) 記載の光学積層フィルム、
- (4) 前記透明樹脂からなる基材フィルムが、脂環式構造を有する重合体樹脂からなるものである前記(1)~(3) のいずれか1つに記載の光学積層フィルム
- (5) 光学部材の反射防止性保護フィルムである前記(1)~(4)のいずれか 1つに記載の光学積層フィルム、
- (6) 偏光板保護フィルムである前記(5) に記載の光学積層フィルム、
- (7) 前記(6) に記載の偏光板保護フィルムの基材フィルムの低屈折率層が設けられていない側の一面に、偏光膜が積層されてなることを特徴とする反射防止機能付偏光板、

及び

(8) 前記(7) に記載の反射防止機能付偏光板を備えることを特徴とする光学製品がそれぞれ提供される。

[0011]

【発明の実施の形態】

本発明の光学積層フィルムは、透明樹脂からなる基材フィルムの表面に、少なくともハードコート層及び低屈折率層を、この順に積層してなる。

[0012]

本発明の光学積層フィルムの基材フィルムに使用する透明樹脂としては、1 m m厚で全光線透過率が80%以上のものであれば特に制限されず、例えば、脂環式構造を有する重合体樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどの鎖状オレフィン系重合体、ポリカーボネート系重合体、ポリエステル系重合体、ポリスルホン系重合体、ポリエーテルスルホン系重合体、ポリスチレン系重合体、ポリオレフィン系重合体、ポリビニルアルコール系重合体、酢酸セルロース系重合体、ポリ 塩化ビニル系重合体、ポリメタクリレート系重合体、トリアセチルセルロースな



どが挙げられる。これらの中でも、複屈折が小さい点で、トリアセチルセルロース又は脂環式構造を有する重合体樹脂が好ましく、透明性、低吸湿性、寸法安定性、軽量性などの観点から、脂環式を有する重合体樹脂が特に好ましい。

[0013]

脂環式構造を有する重合体樹脂は、主鎖及び/又は側鎖に脂環式構造を有する ものであり、機械強度、耐熱性などの観点から、主鎖に脂環式構造を含有するも のが好ましい。

[0014]

重合体の脂環式構造としては、飽和脂環炭化水素(シクロアルカン)構造、不飽和脂環炭化水素(シクロアルケン)構造などが挙げられるが、機械強度、耐熱性などの観点から、シクロアルカン構造やシクロアルケン構造が好ましく、中でもシクロアルカン構造が最も好ましい。脂環式構造を構成する炭素原子数には、格別な制限はないが、通常4~30個、好ましくは5~20個、より好ましくは5~15個の範囲であるときに、機械強度、耐熱性、及びフィルムの成形性の特性が高度にバランスされ、好適である。本発明に使用される脂環式構造含有重合体中の脂環式構造を含有してなる繰り返し単位の割合は、使用目的に応じて適宜選択すればよいが、好ましくは30重量%以上、さらに好ましくは50重量%以上、特に好ましくは70重量%以上、もっとも好ましくは90重量%以上である。脂環式構造を有する重合体中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合がこの範囲にあると基材フィルムの透明性および耐熱性の観点から好ましい。

[0015]

脂環式構造を有する重合体樹脂は、具体的には、(1)ノルボルネン系重合体、(2)単環の環状オレフィン系重合体、(3)環状共役ジエン系重合体、(4)ビニル脂環式炭化水素重合体、及びこれらの水素添加物などが挙げられる。これらの中でも、透明性や成形性の観点から、ノルボルネン系重合体がより好ましい。

ノルボルネン系重合体としては、具体的にはノルボルネン系モノマーの開環重合体、ノルボルネン系モノマーと開環共重合可能なその他のモノマーとの開環共重合体、及びそれらの水素添加物、ノルボルネン系モノマーの付加重合体、ノル



ボルネン系モノマーと共重合可能なその他のモノマーとの付加型共重合体などが 挙げられる。これらの中でも、透明性の観点から、ノルボルネン系モノマーの開 環重合体水素添加物が最も好ましい。

上記の脂環式構造を有する重合体樹脂は、例えば特開2002-321302 号公報などに開示されている公知の重合体である。

[0016]

[0017]

本発明に使用する透明樹脂の分子量は、溶媒としてシクロヘキサン(重合体樹脂が溶解しない場合はトルエン)を用いたゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(以下、「GPC」と略す。)で測定したポリイソプレン又はポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)で、通常10,000~100,000、好ましくは25,000~80,000、より好ましくは25,000~50,00である。重量平均分子量がこのような範囲にあるときに、フィルムの機械的強度及び成形加工性とが高度にバランスされ好適である。

[0018]

本発明に用いる透明樹脂の分子量分布(重量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn))は特に制限されないが、通常1.0~10.0、好ましくは1.0~4.0、より好ましくは1.2~3.5の範囲である。

$[0\ 0\ 1\ 9]$

本発明の光学積層フィルムに使用する透明樹脂からなる基材フィルムは、透明 樹脂のみからなるものであるが、他の配合剤を含んでいてもよい。配合剤として は、格別限定はないが、無機微粒子;酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、耐候安 定剤、紫外線吸収剤、近赤外線吸収剤等の安定剤;滑剤、可塑剤等の樹脂改質剤 ;染料や顔料等の着色剤;帯電防止剤等が挙げられる。これらの配合剤は、単独 で、あるいは2種以上を組み合せて用いることができ、その配合量は本発明の目



的を損なわない範囲で適宜選択される。

[0020]

基材フィルムの膜厚は、機械的強度などの観点から、好ましくは $30\sim300$ μ m、より好ましくは $40\sim200$ μ mである。

また、基材フィルムの膜厚変動が、基材フィルム全幅にわたって膜厚変動が前 記膜厚の3%以内であることが好ましい。基材フィルムの膜厚変動が前記範囲に あることにより、ハードコート層の密着性及びその上に積層する低屈折率層の表 面平滑性を向上させることができる。

[0021]

本発明において、前記基材フィルムのダイラインの深さ又は高さが $0.1\mu m$ 以下であることが好ましく、 $0.05\mu m$ 以下であることがさらに好ましい。基材フィルムのダイラインの深さ又は高さを前記範囲とすることにより、本発明の光学積層フィルムを偏光板保護フィルムとして使用すると、ダイラインが目立たず、視認性に優れる。

ダイラインは、非接触式の3次元表面形状・粗さ測定機を用いて測定すること ができる。

[0022]

本発明において、基材フィルムの揮発性成分の含有量が 0.1 重量%以下であることが好ましく、0.05 重量%以下であることがさらに好ましい。揮発性成分の含有量が前記範囲であるものを使用すると、基材フィルムの寸法安定性が向上し、ハードコート層を積層する際の積層むらを小さくすることができる。加えて、フィルム全面にわたって均質な低屈折率層を形成させることができるので、フィルム全面にわたってむらのない反射防止効果が得ることができる。

揮発性成分は、基材フィルムに微量含まれる分子量200以下の物質であり、 例えば、残留単量体や溶媒などが挙げられる。揮発性成分の含有量は、透明樹脂 に含まれる分子量200以下の物質の合計として、透明樹脂をガスクロマトグラ フィーにより分析することにより定量することができる。

[0023]

本発明において、基材フィルムの飽和吸水率は、好ましくは0.01重量%以



下、より好ましくは0.007重量%以下である。飽和吸水率が0.01重量% を超えると、ハードコート層と基材フィルムとの密着性、及びハードコート層と 低屈折率層との密着性が低くなり、長期間の使用において低屈折率層の剥離が生 じやすくなり好ましくない。

基材フィルムの飽和吸水率は、ASTM D530に従い、23℃で1週間浸漬して増加重量を測定することにより求めることができる。

[0024]

本発明に用いる基材フィルムとして、片面又は両面に表面改質処理を施したものを使用してもよい。表面改質処理を行うことにより、ハードコート層との密着性を向上させることができる。表面改質処理としては、エネルギー線照射処理や薬品処理などが挙げられる。

・エネルギー線照射処理としては、コロナ放電処理、プラズマ処理、電子線照射 処理、紫外線照射処理などが挙げられ、処理効率の点等から、コロナ放電処理、 プラズマ処理が好ましく、コロナ放電処理が特に好ましい。

薬品処理としては、重クロム酸カリウム溶液、濃硫酸などの酸化剤水溶液中に、浸漬し、その後充分に水で洗浄すればよい。浸漬した状態で振盪すると効果的であるが、長期間処理すると表面が溶解したり、透明性が低下したりするといった問題があり、用いる薬品の反応性、濃度などに応じて、処理時間などを調整する必要がある。

[0025]

本発明の光学積層フィルムに使用する基材フィルムを成形する方法としては、 溶液流延法又は溶融押出成形法が挙げられる。中でも、基材フィルム中の揮発性 成分の含有量や厚さムラを少なくできる点から、溶融押出成形法が好ましい。さ らに溶融押出成形法としては、ダイスを用いる方法やインフレーション法などが 挙げられるが、生産性や厚さ精度に優れる点でTダイを用いる方法が好ましい。

基材フィルムを成形する方法として、Tダイを用いる方法を採用する場合、T ダイを有する押出機における透明樹脂の溶融温度は、透明樹脂のガラス転移温度 よりも80~180℃高い温度にすることが好ましく、ガラス転移温度よりも1 00~150℃高い温度にすることがより好ましい。押出機における溶融温度が



過度に低いと透明樹脂の流動性が不足するおそれがあり、逆に溶融温度が過度に 高いと樹脂が劣化する可能性がある。

[0026]

また、本発明に使用する基材フィルムのダイラインの深さ又は高さを 0.1μ m以下にするための手段としては、(1)ダイリップの先端部にクロム、ニッケル、チタンなどのメッキが施されたダイスを用いる;(2)ダイリップの内面に PVD(Phisical Vapor Deposition)法などにより、TiN、TiAlN、TiC、CrN、DLC(ダイアモンド状カーボン)などの被膜が形成されたダイスを用いる;(3)ダイリップの先端部にその他のセラミックスが溶射されたダイスを用いる;(4)ダイリップの先端部の表面を窒化処理したダイスを用いる方法;が挙げられる。

このようなダイスは、表面硬度が高く、樹脂との摩擦が小さいため、得られる 基材フィルムに、焼けゴミなどが混入することを防止することができると共に、 ダイラインを 0. 1 μ m以下にすることができる。

さらに表面精度の良いダイスを用いることにより、厚みむらを小さくすることが可能である。表面の微視的凹凸に関する表面粗さは、「平均高さRa」によって表すことができ、ダイス内面特にダイリップの先端部の平均高さRaが好ましくは0.2μm以下、より好ましくはRaが0.1μm以下である。

平均高さRaとは、JIS B 0601-2001によって定義される「算術平均高さRa」と同様のものであり、具体的には、測定曲線をカットオフ値0.8mmで位相補償型高域フィルターを通して粗さ曲線を求め、この粗さ曲線からその平均線の方向に一定の基準長さを抜き取り、この抜き取り部分の平均線から粗さ曲線までの偏差の絶対値を合計し、平均することにより求められる。

[0027]

基材フィルムのダイラインの深さ又は高さを 0. 1 μ m以下にするためのその他の手段としては、ダイリップに付着しているもの(例えば、ヤケやごみ)を取り除く、ダイリップの離型性をあげる、ダイリップのぬれ性を全面にわたり均一にする、樹脂粉を減らす、樹脂ペレットの溶存酸素量を少なくする、溶融押出し機内にポリマーフィルターを設置するなどの方法が挙げられる。



[0028]

また、本発明の光学積層フィルムに使用する基材フィルムの揮発性成分の含有量を少なくするための手段としては、(1)透明樹脂自体の揮発性成分量を少なくする;(2)溶融押出成形法により基材フィルムを成形する;(3)フィルムを成形する前に用いる透明樹脂を予備乾燥する;などの手段が挙げられる。予備乾燥は、例えば原料をペレットなどの形態にして、熱風乾燥機などで行われる。乾燥温度は100℃以上が好ましく、乾燥時間は2時間以上が好ましい。予備乾燥を行うことにより、基材フィルム中の揮発成分量を低減させる事ができ、さらに押し出す透明樹脂の発泡を防ぐことができる。

[0029]

本発明の光学積層フィルムに使用するハードコート層を構成する材料としては、JIS K5400で示す鉛筆硬度試験で「2H」以上の硬度を示すことのできるものであれば、特に制限されず、有機シリコーン系、メラミン系、エポキシ系、アクリル系等の有機系ハードコート材料;二酸化ケイ素等の無機系ハードコート材料;が挙げられる。なかでも、接着力が良好であり、生産性に優れる観点から、有機シリコーン系ハードコート材料や多官能アクリレート系ハードコート材料の使用が好ましい。

[0030]

ハードコート層の形成方法は特に制限されず、例えば、ハードコート層形成用 塗工液を公知の塗工方法により基材フィルム上に塗工して、紫外線を照射し硬化 させて形成する方法が挙げられる。

ハードコート層の厚みは特に限定されないが、通常 $0.5\sim30\mu$ m、好ましくは $3\sim15\mu$ mである。ハードコート層の厚さが薄すぎると、その上に形成する各層の硬度を維持できなくなり、また厚すぎると光学積層フィルム全体の柔軟性が低下し、硬化に時間がかかり生産効率の低下を招く恐れがある。

[0031]

ハードコート層の表面硬度は、JIS K5400で示す鉛筆硬度試験で「H」以上を示すことが好ましい。

[0032]



本発明の光学積層フィルムに使用する低屈折率層は、屈折率が1.35以下の層を構成する材料であれば、特に制限されないが、屈折率の制御が容易である点及び耐水性に優れる点で、エアロゲルが好ましい。

エアロゲルは、シリカなどの多孔質骨格からなる透明性多孔質体である。エアロゲルの具体例としては、シリカエアロゲルが挙げられる。

シリカエアロゲルは、米国特許第4402927号公報、米国特許第4432956号公報、米国特許第4610863号公報等に開示されているように、アルコキシシランの加水分解重合反応によって得られたシリカ骨格からなる湿潤状態のゲル状化合物を、アルコールあるいは二酸化炭素等の溶媒(分散媒)の存在下で、この溶媒の臨界点以上の超臨界状態で乾燥することによって製造することができる。超臨界乾燥は、例えばゲル状化合物を液化二酸化炭素中に浸漬し、ゲル状化合物が含む溶媒の全部又は一部をこの溶媒よりも臨界点が低い液化二酸化炭素に置換し、この後、二酸化炭素の単独系、あるいは二酸化炭素と溶媒との混合系の超臨界条件下で乾燥することによって、行うことができる。また、シリカエアロゲルは、米国特許第5137279号公報、米国特許5124364号公報等に開示されているように、ケイ酸ナトリウムを原料として、上記と同様にして製造しても良い。

[0033]

ここで、特開平5-279011号公報、特開平7-138375号公報に開示されているように、上記のようにしてアルコキシシランの加水分解、重合反応によって得られたゲル状化合物を疎水化処理することによって、シリカエアロゲルに疎水性を付与することが好ましい。このように疎水性を付与した疎水性シリカエアロゲルは、湿気や水等が浸入し難くなり、シリカエアロゲルの屈折率や光透過性等の性能が劣化することを防ぐことができるものである。

[0034]

この疎水化処理の工程は、ゲル状化合物を超臨界乾燥する前、あるいは超臨界 乾燥中に行うことができる。疎水化処理は、ゲル状化合物の表面に存在するシラ ノール基の水酸基を疎水化処理剤の官能基と反応させ、疎水化処理剤の疎水基と 置換させることによって疎水化するために行うものである。疎水化処理を行う手



法としては、疎水化処理剤を溶媒に溶解させた疎水化処理液中にゲルを浸漬し、 混合するなどしてゲル内に疎水化処理剤を浸透させた後、必要に応じて加熱して 、疎水化反応を行わせる方法があげられる。

[0035]

疎水化処理に用いる溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イツプロパノール、キシレン、トルエン、ベンゼン、N,Nージメチルホルムアミド、ヘキサメチルジシロキサン等を挙げることができるが、疎水化処理剤が容易に溶解し、かつ、疎水化処理前のゲルが含有する溶媒と置換可能なものであればよく、これらに限定されるものではない。また後の工程で超臨界乾燥が行われる場合、超臨界乾燥の容易な媒体、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、液化二酸化炭素などと同一種類もしくはそれと置換可能なものが好ましい。また疎水化処理剤としては例えば、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサメチルジシロキサン、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリストキシシラン、メチルトリストキシシラン、メチルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

[0036]

シリカエアロゲルの屈折率は、シリカエアロゲルの原料配合比によって自由に変化させることができ、シリカエアロゲルからなる低屈折率層の屈折率も自由に調整することができる。

低屈折率層の形成方法は特に制限されず、例えば、前記ゲル状化合物を公知の 塗工方法によりハードコート層を積層してフィルム上に塗工して、前記の超臨界 乾燥を行って形成する方法が挙げられる。また、超臨界乾燥前又は超臨界乾燥中 に疎水化処理を行っても良い。

[0037]

本発明において、低屈折率層の屈折率は、1.35以下、好ましくは1.33 以下である。

本発明において、低屈折率層の厚さは、10~1000 nm、好ましくは30~500 nmである。

[0038]



本発明の光学積層フィルムの層構成の一例を図1に示す。図1に示す光学積層フィルム50は、図中下側から、基材フィルム層11、ハードコート層21、低屈折率層31、及び防汚層41からなっている。

[0039]

本発明の光学積層フィルムにおいては、基材フィルムとハードコート層との間にその他の層を介在させることができる。その他の層としては、プライマー層が挙げられる。

[0040]

プライマー層は、基材フィルムとハードコート層との接着性の付与及び向上を目的として形成される。プライマー層を構成する材料としては、ポリエステルウレタン系樹脂、ポリエーテルウレタン系樹脂、ポリイソシアネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、主鎖に炭化水素骨格及び/又はポリブタジエン骨格を有する樹脂、ポリアミド樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、塩化ゴム、環化ゴム又はこれらの重合体に極性基を導入した変性物が挙げられる。

なかでも、主鎖に炭化水素骨格及び/又はポリブタジエン骨格を有する樹脂の 変性物及び環化ゴムの変性物が好ましい。

[0041]

主鎖に炭化水素骨格及び/又はポリブタジエン骨格を有する樹脂としては、ポリブタジエン骨格もしくはその少なくとも一部を水素添加した骨格を有する樹脂、具体的には、ポリブタジエン樹脂、水添ポリブタジエン樹脂、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体(SBS共重合体)及びその水素添加物(SEBS共重合体)などが挙げられる。中でも、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体の水素添加物の変性物が好ましい。

[0042]

導入する極性基としては、カルボン酸又はその誘導体が好ましく、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマール酸等の不飽和カルボン酸;塩化マレイル、マレイミド、無水マレイン酸、無水シトラコン酸等の不飽和カルボン酸のハロゲン化物、アミド、イミド、無水物、エステル等の誘導体;等によ



0

る変性物が挙げられ、密着性に優れることから、不飽和カルボン酸又は不飽和カルボン酸無水物による変性物が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸がより好ましく、マレイン酸、無水マレイン酸が特に好ましい。これらの不飽和カルボン酸等を、2種以上を混合して用い、変性してもよい

[0043]

プライマー層の形成方法は特に制限されず、例えば、プライマー層形成用塗工液を公知の塗工方法により基材フィルム上に塗工して形成する方法が挙げられる

プライマー層の厚みは特に制限されないが、通常 $0.01\sim5~\mu$ m、好ましくは $0.1\sim2~\mu$ mである。

[0044]

本発明の光学積層フィルムにおいては、低屈折率層を保護し、かつ、防汚性能を高めるために、低屈折率層の上に防汚層をさらに有してもよい。

防汚層を構成する材料としては、低屈折率層の機能が阻害されず、防汚層としての要求性能が満たされる限り特に制限はない。通常、疎水基を有する化合物を好ましく使用できる。具体的な例としてはパーフルオロアルキルシラン化合物、パーフルオロポリエーテルシラン化合物、フッ素含有シリコーン化合物を使用することができる。防汚層の形成方法は、形成する材料に応じて、例えば、蒸着、スパッタリング等の物理的気相成長法、CVD等の化学的気相成長法、湿式コーティング法等を用いることができる。防汚層の厚みは特に制限はないが、通常20nm以下が好ましく、1~10nmであるのがより好ましい。

[0045]

本発明の光学積層フィルムは、波長550nmにおける反射率が0.7%以下、好ましくは0.5%以下で、かつ波長430~700nmにおける反射率が1.2%以下、好ましくは1.0%以下である。

[0046]

本発明の光学積層フィルムは、光学特性に優れ、反射率が低いことから、光学 部材の反射防止性保護フィルムとしての用途が好ましい。



反射防止性保護フィルムは、一般に液晶表示装置、プラズマディスプレイパネル、EL素子、陰極管表示装置などの画像表示装置やタッチパネル等の光学装置において、外光の反射によるコントラストの低下や像の映り込みを防止するために用いられている。これらの反射防止性保護フィルムは、通常各光学装置における視認側最上層に形成されている光学部材の反射防止性保護フィルムとして設けられることが多い。

[0047]

本発明の光学積層フィルムは、前記光学部材として、特に液晶表示装置における偏光板の保護フィルムに適用することが好ましい。

[0048]

本発明の反射防止機能付き偏光板は、本発明の光学積層フィルムの基材フィルムの低屈折率層が設けられていない側の一面に、偏光膜が積層されてなることを特徴とする。

[0049]

本発明で使用できる偏光膜は、偏光子としての機能を有するものであれば、特に限定はされない。例えば、ポリビニルアルコール(PVA)系やポリエン系の偏光膜が挙げられる。

偏光膜の製造方法は特に限定されない。PVA系の偏光膜を製造する方法としては、PVA系フィルムにヨウ素イオンを吸着させた後に一軸に延伸する方法、PVA系フィルムを一軸に延伸した後にヨウ素イオンを吸着させる方法、PVA系フィルムへのヨウ素イオン吸着と一軸延伸とを同時に行う方法、PVA系フィルムを二色性染料で染色した後に一軸に延伸する方法、PVA系フィルムを一軸に延伸した後に二色性染料で吸着する方法、PVA系フィルムへの二色性染料での染色と一軸延伸とを同時に行う方法が挙げられる。また、ポリエン系の偏光膜を製造する方法としては、PVA系フィルムを一軸に延伸した後に脱水触媒存在下で加熱・脱水する方法、ポリ塩化ビニル系フィルムを一軸に延伸した後に脱塩酸触媒存在下で加熱・脱水する方法等の公知の方法が挙げられる。

[0050]

本発明の反射防止機能付偏光板は、本発明の光学積層フィルムの基材フィルム



の低屈折率層が設けられていない側の一面に、偏光膜を積層することにより製造 することができる。

基材フィルムと偏光膜との積層は、接着剤や粘着剤等の適宜な接着手段を用いて貼り合わせることができる。接着剤又は粘着剤としては、例えば、アクリル系、シリコーン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、ポリエーテル系、ゴム系等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性や透明性等の観点から、アクリル系のものが好ましい。

[0051]

本発明の反射防止機能付偏光板の層構成断面図を図2に示す。図2に示す反射 防止機能付偏光板81は、本発明の光学積層フィルムの基材フィルム11の低屈 折率層31が設けられていない面側に、接着剤又は粘着剤層61を介して、偏光 膜71が積層された構造を有している。

[0052]

本発明の反射防止機能付偏光板においては、偏光膜の基材フィルムが積層されていない方の面に、接着剤又は粘着剤層を介して、別の保護フィルムが積層されていてもよい。保護フィルムとしては、光学異方性が低い材料からなるものが好ましい。光学異方性が低い材料としては、特に制限されず、例えばトリアセチルセルロースなどのセルロースエステルや脂環式構造を有する重合体樹脂などが挙げられるが、透明性、低複屈折性、寸法安定性などに優れる点から脂環式構造を有する重合体樹脂が好ましい。脂環式構造を有する重合体樹脂としては、本発明の基材フィルムの部分で記載したものと同様のものが挙げられる。接着剤又は粘着剤としては、偏光板保護フィルムと偏光膜との積層に用いる接着剤又は粘着剤と同様のものが挙げられる。本発明の反射防止機能付偏光板の厚みは、特に制限されないが、通常60μm~2mmの範囲である。

[0053]

本発明の光学製品は、本発明の反射防止機能付偏光板を備えることを特徴とする。本発明の光学製品の好ましい具体例としては、液晶表示装置、タッチパネル、エレクトロルミネッセンス表示装置等が挙げられる。

[0054]



本発明の反射防止機能付偏光板を備える光学製品の一例として、本発明の反射防止機能付偏光板を備える液晶表示装置の層構成例を図3に示す。図3に示す液晶表示装置は、下から順に、偏光板91、位相差板92、液晶セル93、及び本発明の反射防止機能付偏光板81からなる。反射防止機能付偏光板81は、液晶セル93上に、接着剤又は粘着剤(図示を省略)を介して、偏光板面と貼り合わせて形成されている。液晶セル93は、例えば図4に示すように、透明電極94を備えた電極基板95の2枚をそれぞれ透明電極94が対向する状態で所定の間隔をあけて配置するとともに、その間隙に液晶96を封入することにより作製される。図4中、97はシールである。

[0055]

液晶96の液晶モードは特に限定されない。液晶モードとしては、例えば、TN (Twisted Nematic)型、STN (Super Twisted Nematic)型、HAN (Hybrid Alignment Nematic)型、MVA (Multiple Vertical Alignment)型、IPS (In Plane Switching)型、OCB (Optical Compensated Bend)型、などが挙げられる。

また、図3に示す液晶表示装置は、印加電圧が低い時に明表示、高い時に暗表示であるノーマリーホワイトモードでも、印加電圧が低い時に暗表示、高い時に明表示であるノーマリーブラックモードでも用いることができる。

[0056]

本発明の光学製品は、広帯域にわたって低反射率を達成できる反射防止機能付 偏光板を備える。従って、特に液晶表示装置に用いた場合に、視認性に優れ(グ レアや映り込みがない)、さらに明暗表示のコントラストに優れる。

[0057]

【実施例】

本発明の方法を、実施例を示しながら、さらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。なお部及び%は特に断りのない限り 重量基準である。

本実施例における評価は、以下の方法によって行う。



(1) 基材フィルムの膜厚(基準膜厚、膜厚変動値)

フィルムを長さ方向に100 mm毎に切り出し、その切り出したフィルムについて、接触式ウェブ厚さ計(明産社製、RC-101)を用いて、フィルムの幅方向に0.48 mm毎に測定し、その測定値の算術平均値を基準膜厚 $T(\mu m)$ とする。膜厚変動は、前記測定した膜厚の内最大値を $T_{MAX}(\mu m)$ 、最小値を $T_{MIN}(\mu m)$ として以下の式から算出する。

膜厚変動 (%) = $(T_{MAX} - T_{MIN}) / T \times 100$

(2) 基材フィルムのダイラインの深さ又は高さ

非接触3次元表面形状・粗さ測定機(ザイゴ社製)を用いて、横5.6 mm× 縦4.4 mmの視野で、縦を480分割、横を640分割して640×480升 目で観察する。

(3) 基材フィルムの揮発性成分の含有量

ガスクロマトグラフィーにより、分子量200以下の物質の合計量を計算する

(4) 基材フィルムの飽和吸水率

ASTM D530に従い、23℃で1週間浸漬して増加重量を測定することにより求める。

(5) 低屈折率層の屈折率

高速分光エリプソメーター (J. A. Woollam社製、M-2000U) を用いて、測定波長245~1000nm、入射角55°、60°及び65°で 測定し、その測定値を元に算出した値を屈折率とする。

(6) 反射率

分光光度計(日本分光社製:「紫外可視近赤外分光光度計 V-570」)を 用い、入射角5°にて反射スペクトルを測定し、波長430~700 nmにおける反射率を求め、波長550 nmにおける反射率と、波長430~700 nmにおける反射率とする。

[0058]

(7) 視認性

得られた偏光板を適当な大きさ(10インチ四方)に切り出し、低屈折率層を



形成させたほうの面を上面にして、図2に示す液晶表示装置の偏光板(図2の上側偏光板21)に組み込んで液晶表示パネルを作製し、作製した液晶表示パネルの表示を黒にして、正面よりパネルを目視にて観察し、以下の3段階で評価を行う。

○:グレア(視野内で過度に輝度が高い点や面が見えることによっておきる不快感や見にくさのことで、光源から直接又は間接に受けるギラギラしたまぶしさなどのことをいう)や映りこみがまったくない。

△:グレアや映りこみが少し見られる。

×:グレアや映りこみが画面全面で見られる。

なお、図3に示す液晶パネルは、液晶セル93の片面に反射防止機能付偏光板81、他面に位相差板92を介して下側偏光板91を積層することにより構成される。液晶セル93は、透明電極94を備えた電極基板95の透明電極94面に配向膜を形成した後、その透明電極94を備えた電極基板95を2枚それぞれの透明電極94が対向する状態で所定の間隔をあけて配置すると共に、その間隙に液晶96を封入することにより作製される。97はシールである。この液晶パネルは、プラスチックの額縁に固定することによって保持される。

反射防止機能付偏光板81は、偏光膜71に接着剤又は粘着剤からなる層61 を介して、偏光膜の上側に光学積層フィルム50が積層されている。

[0059]

(8) コントラスト

前記(10)で作成した液晶表示パネルを暗室に設置し、暗表示の時と明表示の時の正面から5°の位置における輝度を色彩輝度計(トプコン社製、色彩輝度計BM-7)を用いて測定する。そして、明表示の輝度と暗表示の輝度の比(=明表示の輝度/暗表示の輝度)を計算し、これをコントラストとする。コントラストが大きいほど、視認性に優れる。

[0060]

(製造例1)基材フィルム1Aの製造

ノルボルネン系重合体(製品名「ZEONOR 1420R」、日本ゼオン社製;ガラス転移温度136℃、飽和吸水率0.01重量%未満)のペレットを、



空気を流通させた熱風乾燥機を用いて110℃で、4時間乾燥した。そしてこのペレットを、リーフディスク形状のポリマーフィルター(濾過精度30 μ m)を設置したダイリップの先端部にクロムめっきを施した平均表面高さR a=0.0 5 μ mのリップ幅650 m mのコートハンガータイプのTダイを有する短軸押出機を用いて、260℃で溶融押出して600 m m幅の基材フィルムを得た。得られた基材フィルムの揮発性成分の含有量は0.01 重量%以下、飽和吸水率は0.01 重量%以下であった。また、この基材フィルム1 Aの基準膜厚は40 μ m、膜厚変動は2.3%、ダイラインの深さは0.01 μ mであった。

[0061]

・(製造例2) シリコンアルコキシド溶液1の調製

テトラメトキシシランのオリゴマー (コルコート社製「メチルシリケート 5 1 」) と、メタノールを質量比 4 7:75で混合してA液を調製し、また水、アンモニア水 (アンモニア 2 8 重量%)、メタノールを重量比で 6 0:1.2:97.2で混合してB液を調製した。

そして、A液とB液を16:17の重量比で混合してシリコンアルコキシド溶液 1 を得た。

[0062]

(製造例3)シリコンアルコキシド溶液2の調製

A液を調製する際、テトラメトキシシランのオリゴマーとメタノールを質量比47:78で混合する他は、製造例3と同様にしてシリコンアルコキシド溶液2を得た。

[0063]

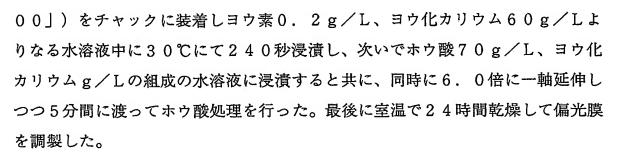
(製造例4) シリコンアルコキシド溶液3の調製

A液を調製する際、テトラメトキシシランのオリゴマー(コルコート社製 |メ チルシリケート51])メタノールを質量比47:79で混合する他は、製造例 3と同様にしてシリコンアルコキシド溶液3を得た。

[0064]

(製造例5) 偏光膜の調製

厚さ75μmのPVAフィルム(クラレ社製、商品名「クラレビニロン#75



[0065]

(実施例1)

製造例1で得られた基材フィルム1Aの両面に、高周波発振機(コロナジェネレーターHV05-2、Tamtec社製)を用いて、出力電圧100%、出力250Wで、直径1.2mmのワイヤー電極で、電極長240mm、ワーク電極間1.5mmの条件で3秒間コロナ放電処理を行い、表面張力が0.072N/mになるように表面改質して基材フィルム1Bを得た。

基材フィルム 1 Bの片面に、ハードコート剤としてアクリル系紫外線硬化型組成物(日本化薬社製、商品名「KAYANOVAFOP-5000」)を硬化後のハードコート層の膜厚が $5\,\mu$ mになるように、ダイコーターを用いて連続的に塗布した。次いで、 $80\,\text{C}$ で $5\,\text{分間乾燥させた後、紫外線照射(積算光量 }300\,\text{mJ/cm}^2$)を行い、ハードコート剤を硬化させ、ハードコート層積層フィルム $1\,\text{C}$ Cを得た。硬化後のハードコート層の膜厚は $5\,\mu$ m、表面粗さは $0.2\,\mu$ m であった。

[0066]

製造例2で得られたシリコンアルコキシド溶液1を、混合開始後1分を経過した時点で、前記ハードコート積層フィルム1C(縦15cm×横15cm)の上に滴下し、スピンコーターの回転室にこの積層フィルム1Cを入れ、積層フィルム1Cを回転させて積層フィルム1Cの表面にシリコンアルコキシド溶液をスピンコーティングした。ここで、スピンコーターの回転室には予めメタノールを入れてメタノール雰囲気になるようにしてあり、またガラス板の回転は700rpmの回転数で10秒間行った。このようにシリコンアルコキシド溶液をスピンコーティングした後、1分15秒間放置してシリコンアルコキシドがゲル化した薄膜を得た。



次に、このゲル状の薄膜を、5分間、水と28%アンモニア水とメタノールを 質量比で162:4:640で混合した組成の養生溶液中に浸漬し、室温で1昼 夜養生した。さらにこのように養生したゲル状の薄膜をヘキサメチルジシラザン の10%イソプロパノール溶液中に浸漬し、疎水化処理を行った。

次に、このように疎水化処理をした薄膜状のゲル状化合物をイソプロパノール中へ浸漬することで洗浄した後、高圧容器中に入れ、高圧容器内を液化炭酸ガスで満たし、80 \mathbb{C} 、16 MPa、2 時間の条件で超臨界乾燥をすることによって、積層フィルム1 Cの表面に膜厚100 n mのシリカエアロゲル薄膜が形成された積層フィルム1 Dを得た。この積層フィルムの屈折率を測定したところ、1. 3 3 7 であった。以下、シリカエアロゲル薄膜層を低屈折率層と記す。

[0068]

得られた光学積層フィルム1Eの低屈折率層などを形成させていない方の面に、アクリル系接着剤(住友スリーエム社製、「DP-8005クリア」)を介して、製造例5で得られた偏光膜を貼り合わせて反射防止機能付偏光板1Fを得た。この偏光板を用いて光学性能の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0069]

(比較例1)

低屈折率層を形成する際に、シリコンアルコキシド溶液1の代わりにシリコンアルコキシド溶液2を使用した他は、実施例1と同様にして偏光板保護フィルム2E及び反射防止機能付偏光板2Fを得た。この偏光板を用いて光学性能の評価を行った。評価結果を表1に示す。なお、低屈折率層の屈折率は1.39であった。

[0070]



(比較例2)

低屈折率層を形成する際に、シリコンアルコキシド溶液1の代わりにシリコンアルコキシド溶液3を使用した他は、実施例1と同様にして偏光板保護フィルム3E及び反射防止機能付偏光板2Fを得た。この偏光板を用いて光学性能の評価を行った。評価結果を表1に示す。なお、低屈折率層の屈折率は1.40であった。

[0071]

【表1】

		実施例1	比較例1	比較例2
光学積層フィルム		1E	2E	3E
低屈折率層の屈折率 [-]		1.33	1.39	1.40
反射率 [%]	波長550nm	0.54	1.35	1.52
	波長430~700nm	1.1	2.0	2.2
視認性		0	×	×
コントラスト		300	150	100

[0072]

表1の結果から以下のことがわかる。本発明によれば、透明樹脂からなる基材フィルムの表面に、少なくともハードコート層及び低屈折率層を、この順に積層してなる光学積層フィルムであって、低屈折率層の屈折率が1.35以下であり、波長550nmにおける反射率が0.7%以下で、かつ波長430~700nmにおける反射率が1.2%以下である光学積層フィルムは、液晶表示装置に用いたとき、視認性に優れ、さらに明暗表示のコントラストに優れる。

一方、低屈折率層として屈折率が1.35を超えるものを用いた比較例は、視 認性に劣るだけでなく、明暗表示のコントラストが悪い。

[0073]

【発明の効果】

本発明によれば、反射率が低く、グレアや映り込みが少なく、視認性に優れ、



さらに液晶表示装置に用いたとき、明暗表示でのコントラストに優れる光学積層 フィルムを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の光学積層フィルムの層構成断面図である。

【図2】

本発明の反射防止機能付偏光板の層構成断面図である。

【図3】

本発明の反射防止機能付偏光板を液晶表示セルに貼り合せた層構成断面図である。

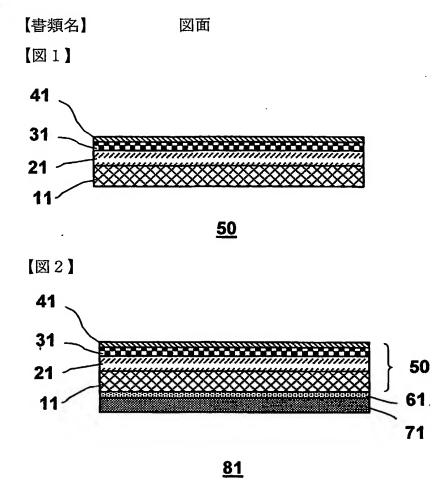
【図4】

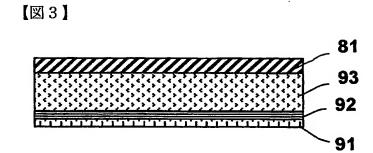
図3に示す液晶表示セルの層構成断面図である。

【符号の説明】

- 11:基材フィルム
- 21:ハードコート層
- 31:低屈折率層
- 41:防汚層
- 50:光学積層フィルム
- 61:接着剤又は粘着剤層
- 71: 偏光膜
- 81:反射防止機能付偏光板
- 91: 偏光板
- 92:位相差板
- 93:液晶セル
- 94:透明電極
- 95:電極基板
- 96:液晶
- 97:シール

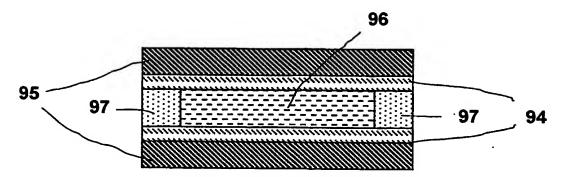












<u>93</u>



【書類名】

要約書

【要約】

【課題】本発明の目的は、従来のものよりも、反射率が低く、グレアや映り込みが少なく、視認性に優れ、さらに液晶表示装置に用いたとき、明暗表示でのコントラストに優れる光学積層フィルムを提供することにある。

【解決手段】透明樹脂からなる基材フィルムの表面に、少なくともハードコート層及び低屈折率層を、この順に積層してなる光学積層フィルムであって、低屈折率層の屈折率が1.35以下であり、波長550nmにおける反射率が0.7%以下で、かつ波長430~700nmにおける反射率が1.2%以下である光学積層フィルム。





特許出願の番号 特願2003-181987

受付番号 50301061920

書類名 特許願

担当官 第一担当上席 0090

作成日 平成15年 6月27日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 6月26日



特願2003-181987

出願人履歴情報

識別番号

[000229117]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

氏 名 日本ゼオン株式会社